報 文

質量分析法を用いた市販 Nekal 型界面活性剤のパターン分析

半 沢 康 夫・菅 野 俊 六

山形大学工学部応用化学科 (山形県米沢市城南 4-3-16)

Mass Spectral Pattern Analysis of Commercial Nekal-type Surfactants

Yasuo HANZAWA and Shunroku KANNO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yamagata University
(3-16, Jōnan 4-chōme, Yonezawa-shi, Yamagata-ken)

Qualitative and quantitative analyses of commercial Nekal-type surfactants, the alkali salts of butyl- and propylnaphthalenesulfonic acids [BNS and PNS, respectively], were investigated by mass spectral pattern analysis, after converting them into their methyl esters quantitatively.

According to mass spectra, measured by In-beam EI method (20 eV) and direct inlet method (70 eV), each component contained in these samples exhibited a characteristic spectral pattern consisting of both parent ions $[M]^+$ and their fragment ions, such as $[M-29(C_2H_5)]^+$ and $[M-15(CH_3)]^+$ produced by the fragmentation of the methyl esters of BNS and PNS, respectively. The fragmentation pattern of the alkyl group attached to the aromatic nuclei indicated each BNS and PNS to be a mixture of the sodium salts of homologous *s*-butylnaphthalene- and isopropylnaphthalene-monosulfonic acids, respectively. Moreover, each homologous component in the commercial Nekal-type surfactants was determined readily and quantitatively by the In-beam EI method, but only qualitatively by the direct inlet method.

1 緒 言

最近、情報工学の分野で用いられてきたパターン認識が質量分析 (MS) などのスペクトルデータから得られた特徴あるスペクトルパターンを利用することにより有機化合物の構造解析にも広く用いられるようになってきた¹⁾。しかし、この識別法の界面活性剤分野への応用はこのものが一般に種々の異性体や同族体の複雑な混合物であるため、ほとんど行われておらず、わずかに MS (In-beam EI 法) を用いた Matsumoto ら²⁾ のアルキルベンゼンスルホン酸塩のソフト型とハード型の区別法及び Kosugi ら³⁾ の種々のアルキル鎖長を持つ高級アルコール硫酸エステル塩のスペクトルパターンの報告がある程度である。このようなことから、界面活性剤に関する種々の機器分析の結果の集積を活用して、その構造解析及び組成分析を単一構造型界面活性剤のみでなく調合型界面活性剤の場合にも、複雑な操作による成分の分離を伴うことなく、迅速に行うことを目的としたパターン分析法が必要となってきたと考えられる。

このようなパターン分析法に用いることができる機器分析法としては、ガスクロマトグラフィー (GLC) を用いた親油性基の分析法の外に、分子量及び構造の同時推定が可能な MS 法などが考えられる。著者らは、先に Nekal 型界面活性剤であるイソプロピルナフタレンスルホン酸カリウムでは、これより誘導したメチルエステルを用いた場合、GLC 法による異性体及び同族体についての定量は不可能であったが、In-beam EI 法 (イオン化電圧 20 eV) による MS 法では分子イオン ($[M]^+$) 及び $[M-15(CH_3)]^+$ の 2 種類のピークが顕著でそれ以外のフラグメントイオンはほとんど認められなくなることより、このものの各同族体の識別及び定量が可能であることを報告した⁴⁾。

本報では、できるだけフラグメントイオンの生成し難い条件下に MS 測定を行うことによりスペクトルを単純化し、 $[M]^+$ 及び少数のフラグメントイオンのみを用いて界面活性剤の型を識別する研究の第一段階として、この方法をブチル基を持つ Nekal 型界面活性剤について検討を試みた。その結果、イソプロピル基を持つ場合

と同様に、容易にアルキル基の構造及び置換基数を決定できること、しかもそれらの定量も可能であることを認めたので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

融点は未補正值を用い、また文献値は括弧内に示した。MS は日立質量分析計 RMU-6 M 型を使用し、直接導入法を用いる場合は、イオン化電圧 70 eV, In-beam EI 法を用いる場合は、イオン化電圧 20 eV の条件下に測定した。元素分析装置は日立 PERKIN-ELMER 204 型元素分析装置を用いた。

2.2 試 料

2.2.1 5,8-ジイソプロピル-2-ナフタレンスルホン酸メチル (MeDNS) の製造

アルキルナフタレンスルホン酸メチル (MeANS) 類のパターン認識及び定量条件を検討するための内部標準試料として MeDNS⁹⁾を用いた。

2.2.2 市販 Nekal 型界面活性剤

本実験に使用した市販 Nekal 型界面活性剤は次の 8 種である。なお、乾燥残分は、ペースト状及び粉末試料ではそのまま、溶液状試料の場合はその一定量を採取した後、110°C で 2 h 乾燥しその残分より求めた。

- I.G. 社製品：Nekal BX Dry* (乾燥残分 81.6%)。
- 竹本油脂 (株) 製品：溶液状 2 種 (乾燥残分 36.9% 及び 38.0%)、ペースト状 1 種 (乾燥残分 81.7%)、粉末状 1 種 (乾燥残分 95.1%)。
- 花王石鹼 (株) 製品：溶液状 1 種 (乾燥残分、35.3%)、ペースト状 1 種 (乾燥残分、66.6%)。
- 東京化成試薬：ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム (溶液状、乾燥残分、37.4%)。

2.2.3 MeANS 同族体

イソプロピルナフタレンスルホン酸メチル (MePNS) 同族体としては、先に報告した方法⁹⁾により分離したモノイソプロピルナフタレンスルホン酸メチル (Me α MNS) 及びトリイソプロピルナフタレンスルホン酸メチル (MeTNS) を用いた。

また、ブチルナフタレンスルホン酸メチル (MeBNS) 同族体は、よく乾燥した Nekal BX Dry より MePNS 同族体と同様な方法で、モノブチルナフタレンスルホン酸メチル (MeMBNS)、ジブチルナフタレンスルホン酸メチル (MeDBNS)、及びトリブチルナフタレンスルホン酸メチル (MeTBNS) を分離し、MS で他の同族体を含まないことを確認してから使用した。また、元素分析値 [MeMBNS : C, 64.66% ; H, 6.69% (C₁₅H₁₈O₃S としての計算値 : C, 64.72%, H, 6.52%)。MeDBNS :

C, 68.10% ; H, 8.09% (C₁₉H₂₆O₃S としての計算値 : C, 68.23% ; H, 7.83%)。MeTBNS : C, 70.54% ; H, 9.11% (C₂₃H₃₄O₃S としての計算値 : C, 70.73% ; H, 8.77%)] は計算値とよく一致した。

2.2.4 ナフタレンスルホン酸メチル類の製造

市販の Nekal 型界面活性剤の中に配合あるいは混入が予想されるナフタレンスルホン酸塩についても同様な検討を行うため、数種のナフタレンスルホン酸メチルを製造した。

a) β -ナフタレンスルホン酸メチル (MeNS) : 2-ナフタレンスルホンクロリド (東京化成 GR) より、A 法⁹⁾を用いて製造し、ヘキサンからの再結晶を行って精製した。mp : 55~56°C (56°C⁹⁾), MS : m/e 222 [M]⁺

b) 1,5-ナフタレンジスルホン酸ジメチル (MeNDS) : 1,5-ナフタレンジスルホン酸二ナトリウム (東京化成 GR) より、B 改良法⁹⁾を用いて製造し、クロロホルム-ヘキサン (1 : 1) 混合溶媒からの再結晶を行って精製した。mp : 198~199°C [分解点] (206°C⁷⁾), MS : m/e 316 [M]⁺

2.3 実験方法

MeANS の芳香核に結合しているアルキル基の構造及び置換数を決定するためのパターン分析は、直接導入法及び In-beam EI 法を用いた MS の [M]⁺ 及び特徴あるフラグメントイオンを対象として行った。

また、これらの同族体組成を求めるための定量条件の検討はフラグメントイオンの生成量が極めて少なくなる In-beam EI 法を用い、MeDNS を内部標準として次のように行った。すなわち、MeDNS 及び各 MeANS の 5 mM の四塩化炭素溶液 (四塩化炭素に難溶な Me α NDS の場合はクロロホルム溶液) を一定の混合割合となるように配合してから実験に使用した。なお、これらの混合試料は内部標準として用いた MeDNS の付着量が 3 μ g となるように、マイクロシリンジを用いて試料管の先端に付着させた後、溶媒を蒸発させてから装置へ導入した。

また、各成分の含有割合測定値は、得られたスペクトルより先に示した方法⁹⁾を用いて算出した。

3 実験結果

3.1 MeBNS 同族体の質量スペクトルパターン

2.2.3 に示した方法によって得られた MeBNS 同族体の In-beam 法による MS を Fig. 1 に示した。

この測定条件では各同族体とも [M]⁺ (基準ピーク)、並びに [M-29(C₂H₅)]⁺ のみ顕著に現れ、その他のピークはほとんど認められなくなった。また [M-29]⁺ は置換基数が多くなるに従って相対強度は小さくなった。先に、イソプロピル基を持つ場合は [M]⁺ と [M-15]⁺ で特徴づけうることを認めている⁹⁾が、この試料の場合は

* 現在は BASF A.G. において製造

Fig.-1 Mass spectra of MeMBNS (a), MeDBNS (b), and MeTBNS (c). [In-beam EI method, 20 eV]

s-ブチル基をアルキル基としていることを示しており、Nekal BX Dry の構造的特徴を示すと考えることができる。

また、MeBNS の各同族体の直接導入法による MS では、フラグメントピーク数は多くなるものの、Table-1 に示したように $[M-29]^+$ (基準ピーク) と $[M]^+$ の相対強度のみが極めて大きく、MeBNS 同族体の各スペクトルパターンを比較した場合、それぞれの $[M]^+$ 及び $[M-29]^+$ と同一質量数を示す他のスペクトルのフラグメントピークの相対強度が極めて小さいことを認めた。このことは、MeBNS 各同族体の含有比率が極めて小さい場合を除き、各成分の定量的解析は困難なものの、直接導入法による定性的なパターン分析は可能であることを示している。同様な傾向は MePNS 同族体の場合にも認められた。

以上の結果より、Nekal 型界面活性剤に関しては、それを定量的にメチルエステルとした後、In-beam 法を用いた MS より、アルキル基の種類及び置換数を識別できると共に同族体の同時定量も可能であること、並びに直接導入法を用いた MS では、同族体の定量はできないものの、構造を識別するための情報を得ることが

Table-1 Typical spectral patterns observed in mass spectra of MeBNS homologues determined by direct inlet method under an electron beam energy 70 eV.

Component	Abundance (%)					
<i>m/e</i>	249	278	305	334	361	390
MeMBNS	100 ^{*2}	33.3 ^{*1}				
MeDBNS	1.8	1.0	100 ^{*2}	68.3 ^{*1}		
MeTBNS	0.8	0.3	4.6	3.1	100 ^{*2}	62.0 ^{*1}

*1: $[M]^+$, *2: $[M-29]^+$

可能であることを認めた。

3.2 ナフタレンスルホン酸メチル類の MS

MeNS の In-beam 法による MS では $[M]^+$ が基準ピークとなり、 $[M-95(SO_3CH_3)]^+$ (相対強度 2%) 及び $[M-96]^+$ (相対強度 5%) がフラグメントイオンとして認められる程度であった。また、MeNDS の場合は、 $[M]^+$ (基準ピーク) 及び $[M-95]^+$ (相対強度 25%) のピークなどが認められた。なお、1,6-, 2,6-, 及び 2,7-ナフタレンスルホン酸メチルについても同様な結果が認められた。

3.3 市販 Nekal 型界面活性剤の定量条件の検討

まず、それぞれの MeBNS 同族体と内部標準に用いた MeDNS との等モル混合物を試料として、全イオンモニタのふれが最大になった時に掃引する測定を 10 回ずつ行つて検討したところ、MeMBNS/MeDNS=0.97 $\pm$ 0.14(σ : 0.074), MeDBNS/MeDNS=1.00 $\pm$ 0.04(σ : 0.026) 及び MeTBNS/MeDNS=1.00 $\pm$ 0.20(σ : 0.105) (ただし σ は標準偏差) の結果が得られ、個々の測定値間には 20% 程度のばらつきが認められたが、10 回の測定の平均値を用いれば、計算値と測定値はよく一致し、その標準偏差は MeDBNS が最小であった。先にイソプロピル型でも同様な結果を認めた⁴⁾ ことから、さらに再現性を向上させるため以下の検討を行った。

測定値のばらつきの原因としては各試料間の揮発性の差が考えられる。そこで、MeANS 類及び MeNS と内部標準に用いた MeDNS との等モル混合物を試料として、イオン化室温度 120°C に定め、試料の装置への挿入後掃引開始までの時間を変えた場合のそれぞれの成分と MeDNS のピーク高比の変化を求め、その結果を Fig.-2 に示した。

MeDBNS/MeDNS 及び MeTNS/MeDNS のピーク高比は掃引開始時間に関係なくほぼ一定の値を示し、揮発性の違いはほとんど認めることはできなかった。一

Fig.-2 Effect of scanning time lags on MS determination for MeANS-MeDNS (used as internal standard) mixtures. [molar ratio: 1/1]

方, MeMBNS/MeDNS, MeMNS/MeDNS, 及び Me=NS/MeDNS のピーク高比は, MeMBNS, MeMNS, 及び MeNS が MeDNS より揮発性が大 さいため掃引開始時間の遅延と共にピーク高比は次第に小さくなり, MeTBNS/MeDNS のピーク高比は逆の傾向を示した。

これらの結果より, 先の測定結果のばらつきの原因は各同族体間の揮発性の差に留意しなかったためと考えられ, 本法による測定では掃引開始時間を最適条件に一定にする必要のあることが認められた。

なお, Fig.-2 の結果より, MeANS 同族体の定量的場合には, MeDNS に対する測定値がすべての同族体についての実際の混合割合に近い測定値が得られる, 試料挿入後 16 s を掃引開始時間として用いることにしたが, MeNS の場合は, この条件ではほとんど揮発してしまうため掃引開始時間を 10 s とした。一方, MeNDS は揮発性が小さく, 掃引開始時間 16 s では $[M]^+$ はほとんど検出されず, 充分大きな $[M]^+$ を得るためには 60 s とする必要があった。しかし, この測定条件下では MeANS 類のほとんどが揮発してしまうため, 実際上 Nekal 型界面活性剤中に存在するナフタレンジスルホン酸塩の定量は困難であると考えられる。従って, ナフタレンジスルホン酸塩については, 掃引開始時間 60 s とした場合, 定性的な検出のみが可能であった。

一方, MeANS 類, 及び MeNS の測定開始時間を, それぞれの成分について最適と考えられる 16 s 及び 10 s と設定した場合にも実測値と計算値の間に若干の差が見られ, 各試料ごとの補正が必要と考えられる。そこで, MeANS 類及び MeNS に関する測定値の偏りを求めるため各試料の規定時間における Fig.-2 の測定を 10 回ずつ行いその平均値及び標準偏差を Table-2 に示した。

これより, 掃引開始時間を 16 s とした場合各 Me=ANS/MeDNS の標準偏差は, 掃引開始時間を規定しなかった場合に比べて極めて小さくなることを認めた。また, 掃引開始時間を 10 s とした MeNS の場合は揮発性が大 さいため再現性は低くなった。これらの結果から, 掃引開始時間を固定した場合の実測値に対する補正は Table-2 の各 10 回の測定の平均値の逆数を補正係数 (MeMBNS : 1.03, MeDBNS : 1.01, MeTBNS :

Table-3 Determination of each homologue of MeANS in mixtures with MeDNS by mass spectrometry. [In-beam EI method, 20 eV, Scanning time lag : 16 s]

Sample	Taken (mol%)	Found* (mol%)	σ
MeMBNS	10	10.2 $\pm$ 0.6	0.50
	20	20.4 $\pm$ 2.3	1.65
	30	29.8 $\pm$ 3.4	2.06
	40	41.3 $\pm$ 4.2	3.59
	50	51.0 $\pm$ 1.1	1.94
MeDBNS	10	10.1 $\pm$ 0.7	0.46
	20	19.7 $\pm$ 0.9	0.52
	30	29.9 $\pm$ 1.1	0.71
	40	40.9 $\pm$ 1.8	1.04
	50	51.1 $\pm$ 2.3	1.74
MeTBNS	10	9.7 $\pm$ 1.5	1.01
	20	19.5 $\pm$ 1.3	0.92
	30	29.3 $\pm$ 2.6	1.56
	40	39.9 $\pm$ 4.5	2.51
	50	48.5 $\pm$ 4.7	2.81
MeMNS	10	9.9 $\pm$ 0.8	0.61
	20	20.8 $\pm$ 1.9	1.23
	30	29.7 $\pm$ 2.9	1.57
	40	40.5 $\pm$ 4.0	2.52
	50	51.1 $\pm$ 4.4	2.33
MeTNS	10	9.6 $\pm$ 0.7	0.45
	20	20.5 $\pm$ 1.4	0.97
	30	30.0 $\pm$ 1.2	0.74
	40	40.5 $\pm$ 1.9	1.03
	50	50.4 $\pm$ 3.1	2.02

* Experimental results are average of five measurements.

1.19, MeMNS : 1.04, MeTNS : 0.96, 及び MeNS : 0.82) とし, これを実測値に乗ずることによって行うこととした。

これらの結果を用いて, MeDNS に MeANS 同族体を種々の添加割合で加えて作成した混合試料の定量結果を Table-3 に示した。

いずれの MeANS 同族体でも, 5 回の測定の平均値を用いれば各成分の定量は可能であることを認めた。

3.4 市販 Nekal 型界面活性剤のパターン分析及び成分の定量

3.4.1 試料の付着量の検討

市販 Nekal 型界面活性剤のパターン分析及び定量を行う場合, これまで標準物質として用いて来た MeDNS と同一質量数の成分も含有されることが考えられるため, 市販品より得られたメチルエステルをそのまま MS

Table-2 Reproducibility of determination of each homologue of MeANS and MeNS in mixtures (1 : 1 mol) with MeDNS by mass spectrometry. [In-beam EI method, 20 eV, Chamber temp. 120°C]

Scanning time lag (s)	16					10
Sample	MeMBNS/MeDNS	MeDBNS/MeDNS	MeTBNS/MeDNS	MeMNS/MeDNS	MeTNS/MeDNS	MeNS/MeDNS
Average value (Ten measurements)	0.97 $\pm$ 0.10	0.99 $\pm$ 0.04	0.84 $\pm$ 0.09	0.96 $\pm$ 0.09	1.04 $\pm$ 0.05	1.22 $\pm$ 0.22
σ	0.049	0.023	0.045	0.063	0.028	0.149

(In-beam 法) 測定に使用し、各成分に基づくスペクトルパターンを把握した後、各成分ごとのピーク高加算値に先の補正係数を乗じて補正値を求め、各成分の含有量

を決定することにした。

また、市販試料には種々の同族体がさまざまな割合で含まれていると考えられるため、試料管への試料の付着

量を一定として測定する方法は操作が煩雑となることから、試料の付着量を考慮せずに定量できることが実用上望ましいと考えられる。そこで、ブチル型及びプロピル型の市販試料より得られたメチルエステルを用いて測定値に対する試料の付着量の影響について検討し、その結果を **Table-4** に示した。

この結果はいずれの試料においてもそれを構成する同族体ごとの F_0 の値は $F_0^{\text{a}}(0.05) = 3.24$ よりも小さく、試料の付着量によって測定値には変化が生じないことを示しており、以後は試料の付着量を規定することなく MS の測定を行うことにした。

3.4.2 パターン分析

Table-4 Effect of amounts of sample attached to sample tube on MS determination.
[Sample : MeBNS and MePNS derived from commercial samples, In-beam EI method, 20 eV]

Sample	Weight(μ g)	Homologue	Determined value* (mol%) [σ]		F_0 [$F_0^{\text{a}}(0.05) = 3.24$]
MeBNS	2.5	MeMBNS	19.3	[2.58]	MeMBNS : 0.60 MeDBNS : 0.13 MeTBNS : 0.58
		MeDBNS	61.9	[1.97]	
		MeTBNS	18.8	[0.97]	
	5.0	MeMBNS	20.1	[2.25]	
		MeDBNS	60.9	[1.21]	
		MeTBNS	19.0	[1.45]	
	7.5	MeMBNS	21.2	[0.21]	
		MeDBNS	61.2	[1.77]	
		MeTBNS	17.6	[1.90]	
	10.0	MeMBNS	20.4	[2.20]	
		MeDBNS	61.5	[2.36]	
		MeTBNS	18.1	[2.06]	
MePNS	2.5	MeMNS	21.6	[1.50]	MeMNS : 0.10 MeDiNS** : 0.28 MeTNS : 0.38
		MeDiNS**	58.7	[1.91]	
		MeTNS	19.7	[1.50]	
	5.0	MeMNS	21.1	[1.69]	
		MeDiNS**	60.3	[2.06]	
		MeTNS	18.6	[1.41]	
	7.5	MeMNS	21.1	[1.99]	
		MeDiNS**	60.2	[2.76]	
		MeTNS	18.7	[1.77]	
	10.0	MeMNS	21.9	[3.15]	
		MeDiNS**	59.9	[3.70]	
		MeTNS	18.2	[2.15]	

* Experimental results are average of five measurements.

** MeDiNS represents methyl diisopropylnaphthalenesulfonates.

Table-5 Determination of each component contained in commercial Nekal-type surfactants by mass spectrometry.

		Composition [wt%], (σ)					
Sample(type)	Scanning time lag Component	16 s				10 s	
		Mono-*	Di-*	Tri-*	Tetra-*	Di-*	NS**
A (Butyl-)		15.3 (1.06)	64.1 (0.34)	20.6 (0.75)			
B (Butyl-)		50.6 (2.04) 35.5	34.2 (1.01) 24.0	15.2 (1.21) 10.7		34.2	42.4 (6.48) 29.8
C (Butyl-)		43.1 (2.57) 28.1	38.5 (0.76) 25.1	18.4 (1.99) 12.0		38.5	53.3 (8.46) 34.8
D (Butyl-)		34.2 (2.91) 32.9	51.2 (1.62) 49.2	14.6 (1.38) 14.0		51.2	4.0 (0.94) 3.9
E (Butyl-)		61.7 (2.02) 52.0	29.0 (1.65) 24.4	9.3 (0.62) 7.8		29.0	18.7 (2.25) 15.8
F (Propyl-)		17.6 (1.49)	60.8 (1.12)	21.6 (0.84)			
G (Propyl-)			49.6 (1.12)	50.0 (1.13)	0.4 (0.05)		
H (Propyl-)			33.9 (1.24)	65.5 (1.22)	0.6 (0.07)		

* Mono-, Di-, Tri-, and Tetra- represent sodium salt of mono-, di-, tri-, and tetraalkylnaphthalenesulfonic acids, respectively.

** NS represents sodium salt of naphthalenesulfonic acids.

及び同族体の定量

2・2・2 に示した市販 Nekal 型界面活性剤の MS によるパターン分析及び同族体の定量を行った。まず、アルキル基の構造の検討を行った結果、ブチル型 (5 種) の試料はいずれも MeBNS 同族体の $[M]^+$ 及び $[M-29]^+$ のみが認められたことから *s*-ブチル型であり、プロピル型 (3 種) の試料はいずれも MePNS 同族体に関する $[M]^+$ 及び $[M-15]^+$ のみが認められたことからイソプロピル型であることがわかった。

さらに、これらの試料のアルキル基数の違いに基づく各成分の定量結果を Table-5 に示した。

ブチル型試料 B, C, D, 及び E にはナフタレンスルホン酸塩が存在していたので、このものの定量は以下のようにして行った。すなわち、それぞれ MeBNS 及び MeNS の定量に対して定められた掃引開始時間を用いて同一試料の測定を別々に行い、まず MeBNS としての各成分の組成を求めた後、MeNS としての含有量を MeDBNS の組成値を基準値として求め、次に各成分の組成値の合計が 100% となるように各成分の組成を算出し、ナトリウム塩としての wt% として示した。なお、ナフタレンジスルホン酸塩類は、いずれの試料を用いた場合でも検出されず、ほとんど含まれていないと考えることができた。

これらの結果より、市販 Nekal 型界面活性剤においては試料中の各成分を定量的にそれぞれのメチルエステ

ルに変えた後、その MS (In-beam 法) 測定を行い、各成分の $[M]^+$ 及び幾つかのフラグメントイオンに注目して、これらのもののアルキル基の構造ならびにその置換数の決定を行うと同時に、同族体の定量を行うことも可能であること、並びに直接導入法の条件下の MS からは各成分の定量は困難なものの親油性基についての知見を得ることが可能であることを認めた。

試料を提供していただいた花王石鹼株式会社及び竹本油脂株式会社に感謝いたします。また元素分析に協力された本学応用化学科佐藤和昭氏に感謝いたします。

本研究の一部は、日本化学会第 47 春季年会 (1983 年 4 月、京都) で発表した。

(昭和 58 年 11 月 22 日受理)

文 献

- 1) 阿部英次, ぶんせき, **1983**, 196
- 2) K. Matsumoto, Y. Kosugi, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **303**, 18 (1980)
- 3) Y. Kosugi, K. Matsumoto, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **312**, 317 (1982)
- 4) 半沢康夫, 馬場 肇, 大竹 薫, 菅野俊六, 油化学, **32**, 29 (1983)
- 5) 菅野俊六, 半沢康夫, 馬場 肇, 小川 彰, 神田政博, 松久浩二, 油化学, **30**, 283 (1981)
- 6) F. Richter, *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, Vierte Auflage, Zweites Ergänzungswerk, Elfter band p. 99 (1950)
- 7) F. Richter, *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, Vierte Auflage, Zweites Ergänzungswerk, Elfter band p. 120 (1950)